

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012897154 **Image available**
WPI Acc No: 2000-068989/ 200006

XRAM Acc No: C00-019631

Method for preparing bisarylaminofluorene derivatives - comprising reaction of secondary arylamine with halo-substituted fluorene precursor in presence of basic palladium catalyst

Patent Assignee: TOSOH CORP (TOYJ)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11322679	A	19991124	JP 98126087	A	19980508	200006 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98126087 A 19980508

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11322679	A	6		C07C-211/61	

Abstract (Basic): JP 11322679 A

Method for preparing bisarylaminofluorene derivatives of formula (III) comprises reaction of the compounds of formula (I) with diarylamines of formula (II) in the presence of a catalyst with essential components tri(tert-butyl)phosphine, palladium and base. R₁, R₂ = H, alkyl or benzyl; X = Cl, Br or I; n = 0 or 1; Ar₁, Ar₂ = aryl. USE - The bisarylaminofluorene derivatives are useful as synthetic intermediates to dyes and pharmaceuticals and as charge transport compounds.

ADVANTAGE - The method is advantageous in that it synthesises bisarylaminofluorene derivatives with high selectivity. Tarry substances are not formed and the reaction proceeds under mild conditions compared to the hitherto known Ullmann reaction using copper.

Dwg.0/0

Title Terms: METHOD; PREPARATION; DI; ARYL; AMINO; FLUORENE; DERIVATIVE; COMPRISE; REACT; SECONDARY; ARYL; AMINE; HALO; SUBSTITUTE; FLUORENE; PRECURSOR; PRESENCE; BASIC; PALLADIUM; CATALYST

Derwent Class: B05; E14; G08

International Patent Class (Main): C07C-211/61

International Patent Class (Additional): C07C-209/10; C07C-217/84

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): B08-D03; E08-D03; G06-F06; N02-F

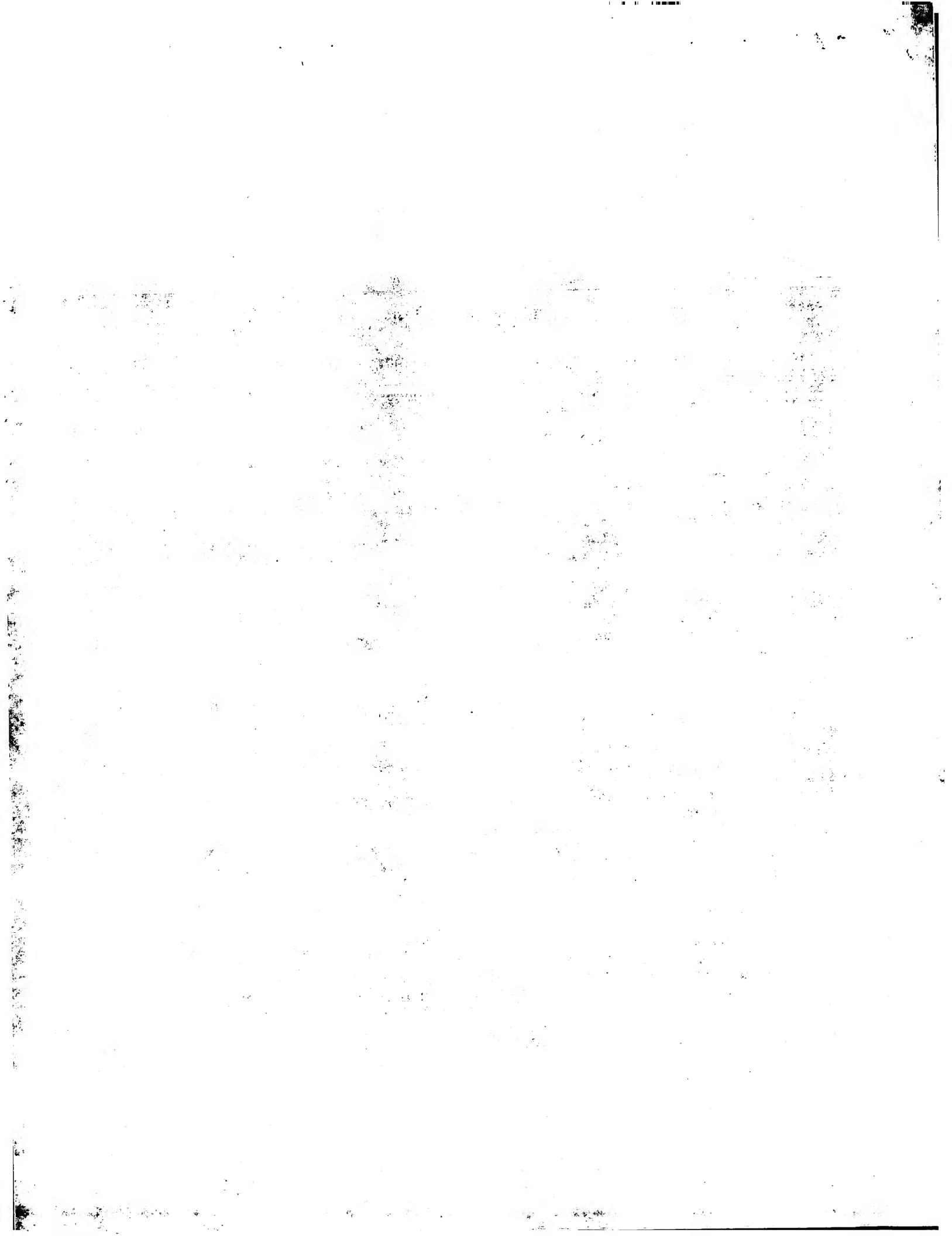
Chemical Fragment Codes (M2):

01 G010 G019 G020 G021 G029 G031 G038 G040 G111 G112 G113 G221 G299
G310 H1 H103 H142 M1 M121 M122 M123 M124 M129 M132 M139 M143 M149
M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225
M226 M231 M232 M233 M240 M280 M281 M282 M311 M320 M321 M322 M342
M414 M510 M520 M533 M540 M720 M903 M904 N222 N333 N513 0006-AFO01-K
0006-AFO01-P

Chemical Fragment Codes (M3):

01 G010 G019 G020 G021 G029 G031 G038 G040 G111 G112 G113 G221 G299
G310 H1 H103 H142 M1 M121 M122 M123 M124 M129 M132 M139 M143 M149
M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225
M226 M231 M232 M233 M240 M280 M281 M282 M311 M320 M321 M322 M342
M414 M510 M520 M533 M540 M720 M903 M904 N222 N333 N513 0006-AFO01-K
0006-AFO01-P

Generic Compound Numbers: 0006-AFO01-K; 0006-AFO01-P



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-322679

(43)公開日 平成11年(1999)11月24日

(51)Int.Cl.
C 07 C 211/61
209/10
217/84

識別記号

F I
C 07 C 211/61
209/10
217/84

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-126087
(22)出願日 平成10年(1998)5月8日

(71)出願人 000003300
東ソー株式会社
山口県新南陽市開成町4560番地
(72)発明者 渡辺 真人
三重県四日市市別名6-9-30
(72)発明者 山本 敏秀
三重県四日市市別名3-5-1
(72)発明者 西山 正一
三重県四日市市別名3-5-8
(72)発明者 鮎江 泰行
三重県員弁郡東員町城山2丁目26-14

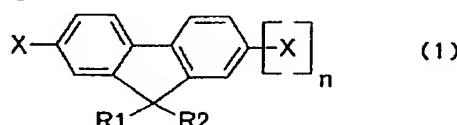
(54)【発明の名称】 ピスアリールアミノフルオレン誘導体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 従来の銅を用いるウルマン反応に比べ、温かな反応条件下、タール状物質の生成無く、高活性・高選択的に合成する方法を提供する。

【解決手段】 トリ(ターシャリーブチル)ホスフィンとパラジウム化合物を必須成分とする触媒と塩基の存在下、下記一般式(1)

【化1】

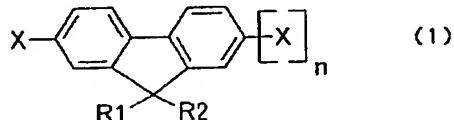


(式中、R1及びR2は各々独立して水素原子、アルキル基又はベンジル基を表し、Xは塩素、臭素又はヨウ素を表し、nは0又は1を表す。)で示される化合物に、ジアリールアミンを反応させるか又はハロゲン化アリルとアニリン誘導体を反応させる。

【特許請求の範囲】

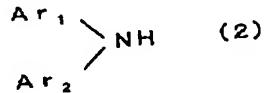
【請求項1】 トリ(ターシャリーピチル)ホスフィンとパラジウム化合物を必須成分とする触媒と塩基の存在下、下記一般式(1)

【化1】



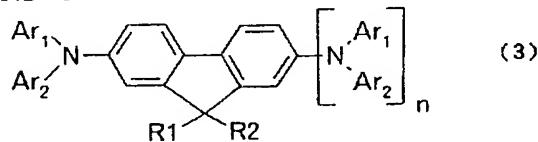
(式中、R1及びR2は各々独立して水素原子、アルキル基又はベンジル基を表し、Xは塩素、臭素又はヨウ素を表し、nは0又は1を表す。)で示される化合物と下記一般式(2)

【化2】



(式中、Ar1及びAr2は各々独立してアリール基を表す。)で示されるジアリールアミンを反応させることを特徴とする下記一般式(3)

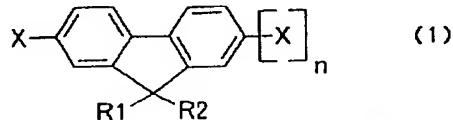
【化3】



(式中、R1及びR2は各々独立して水素原子、アルキル基又はベンジル基を表し、Ar1及びAr2は各々独立してアリール基を表し、nは0又は1を表す。)で示されるビスアリールアミノフルオレン誘導体の製造方法。

【請求項2】 トリ(ターシャリーピチル)ホスフィンとパラジウム化合物を必須成分とする触媒と塩基の存在下、下記一般式(1)

【化4】



(式中、R1及びR2は各々独立して水素原子、アルキル基又はベンジル基を表し、Xは塩素、臭素又はヨウ素を表し、nは0又は1を表す。)で示される化合物、下記一般式(4)

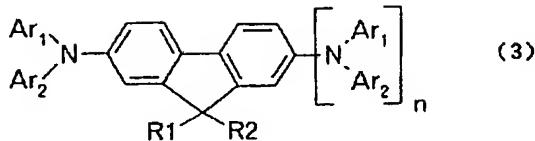
Ar1-X (4)

(式中、Ar1はアリール基を表す。)で示されるハロゲン化アリール、及び下記一般式(5)

Ar2-NH2 (5)

(式中、Ar2はアリール基を表す。)で示されるアミニン誘導体を反応させることを特徴とする下記一般式(3)

【化5】



(式中、R1及びR2は各々独立して水素原子、アルキル基又はベンジル基を表し、Ar1及びAr2は各々独立してアリール基を表し、nは0又は1を表す。)で示されるビスアリールアミノフルオレン誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ビスアリールアミノフルオレン誘導体の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、トリ(ターシャリーピチル)ホスフィンとパラジウム化合物からなる触媒を用いるビスアリールアミノフルオレン誘導体の製造方法である。ビスアリールアミノフルオレン誘導体は、染料、医薬の中間体として、又は電荷輸送化合物として有用な化合物である。

【0002】

【従来の技術】ビスアリールアミノフルオレンの合成法としては、化学量論量以上の銅又は銅化合物存在下、対応する9,9-ジアルキル-2-ヨードフルオレンとジアリールアミンを反応させるウルマン反応により実施する方法が従来知られている。例えば、特開平5-125023号公報及び特開平9-258465号公報にはウルマン反応による製造方法が報告されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、該ウルマン反応では通常の方法では目的生成物との分離が困難なタール状物質が生成したり(特開平5-125023号公報に記載の方法)、多量の銅廃棄物が生成する及び反応に高温を使用する等の問題があり、環境的にも経済的にも好ましい方法ではなかった。

【0004】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、従来の銅を用いるウルマン反応に比べ、温和な反応条件下、タール状物質の生成無く、高活性・高選択性で合成する方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、トリ(ターシャリーピチル)ホスフィンとパラジウム化合物を必須成分とする触媒を使用することにより、従来のウルマン反応で問題となっていた、タール状物質の生成、多量の銅使用、及び高温反応等の問題を解決し、ビスアリールアミノフルオレン誘導体を高収率で合成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

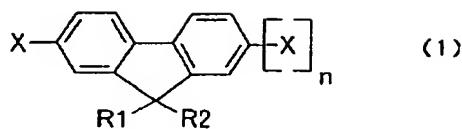
【0006】即ち、本発明は、

①トリ(ターシャリーピチル)ホスフィンとパラジウム化合物を必須成分とする触媒と塩基の存在下、下記一般化合物

式(1)

【0007】

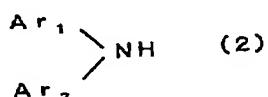
【化6】



【0008】(式中、R1及びR2は各々独立して水素原子、アルキル基又はベンジル基を表し、Xは塩素、臭素又はヨウ素を表し、nは0又は1を表す。)で示される化合物と下記一般式(2)

【0009】

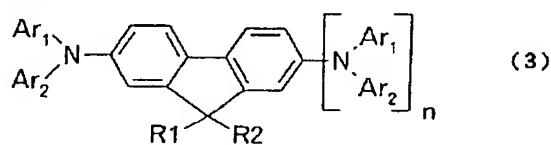
【化7】



【0010】(式中、Ar1及びAr2は各々独立してアリール基を表す。)で示されるジアリールアミンを反応させることを特徴とする下記一般式(3)

【0011】

【化8】

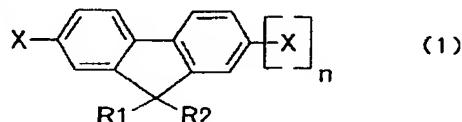


【0012】(式中、R1及びR2は各々独立して水素原子、アルキル基又はベンジル基を表し、Ar1及びAr2は各々独立してアリール基を表し、nは0又は1を表す。)で示されるビスアリールアミノフルオレン誘導体の製造方法、並びに

②トリ(ターシャリーブチル)ホスフィンとパラジウム化合物を必須成分とする触媒と塩基の存在下、下記一般式(1)

【0013】

【化9】



【0014】(式中、R1及びR2は各々独立して水素原子、アルキル基又はベンジル基を表し、Xは塩素、臭素又はヨウ素を表し、nは0又は1を表す。)で示される化合物、下記一般式(4)

Ar1-X (4)

(式中、Ar1はアリール基を表す。)で示されるハロゲン化アリール、及び下記一般式(5)

Ar2-NH2 (5)

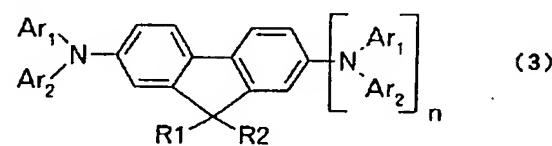
(式中、Ar2はアリール基を表す。)で示されるアニ

リン誘導体を反応させることを特徴とする下記一般式

(3)

【0015】

【化10】



【0016】(式中、R1及びR2は各々独立して水素原子、アルキル基又はベンジル基を表し、Ar1及びAr2は各々独立してアリール基を表し、nは0又は1を表す。)で示されるビスアリールアミノフルオレン誘導体の製造方法である。

【0017】以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0018】本発明においては、パラジウム化合物とトリ(ターシャリーブチル)ホスフィンが必須であり、両者を組み合わせて触媒として反応系に加える。添加方法は、反応系にそれぞれ単独に加えても、予め錯体の形に調製して添加してもよい。

【0019】本発明において、パラジウム化合物としては特に限定するものではないが、例えば、塩化パラジウム(II)、臭化パラジウム(II)、酢酸パラジウム(II)、パラジウムアセチルアセトナート(II)、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジクロロテトラアンミンパラジウム(I)、ジクロロ(シクロオクター-1,5-ジエン)パラジウム(II)、パラジウムトリフルオロアセテート(II)等の2価パラジウム化合物、トリス(ジベンジリデンアセトン)二パラジウム(0)、トリス(ジベンジリデンアセトン)二パラジウムクロロホルム錯体(0)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)等の0価パラジウム化合物を挙げることができる。これらのうち、特に好ましくは、酢酸パラジウム及びトリス(ジベンジリデンアセトン)二パラジウム(0)である。パラジウム化合物の使用量は、特に限定するものではないが、上記一般式(1)で示される化合物に対し、パラジウム換算で0.001~20.0モル%であり、より好ましくは、パラジウム換算で0.01~10.0モル%である。

【0020】本発明において、トリ(ターシャリーブチル)ホスフィンの使用量は特に限定するものではないが、パラジウム化合物に対して0.5~10倍モルが適当であり、より好ましくはパラジウム化合物に対して0.8~5倍モルの範囲である。本発明において使用される上記一般式(1)で示される化合物は、具体的には、2位又は7位にハロゲンを有するハロフルオレン誘導体である。ハロフルオレン誘導体における2位又は7

位のハロゲンとしては塩素、臭素及びヨウ素からなる群より選ぶことができ、9位の置換基R₁及びR₂は水素、アルキル基及びベンジル基からなる群より各々独立して選ぶことができる。

【0021】ハロフルオレン誘導体の具体的な例としては、2-ブロモ-9, 9-ジメチルフルオレン、2-ブロモ-9, 9-ジエチルフルオレン、2-ブロモ-9, 9-ジプロピルフルオレン、2-ブロモ-9, 9-ジヘキシルフルオレン、2-ブロモ-9, 9-ジベンジルフルオレン、2-ヨード-9, 9-ジメチルフルオレン、2-ヨード-9, 9-ジエチルフルオレン、2-ヨード-9, 9-ジプロピルフルオレン、2-ヨード-9, 9-ジヘキシルフルオレン、2-クロロ-9, 9-ジメチルフルオレン、2-クロロ-9, 9-ジエチルフルオレン、2-クロロ-9, 9-ジプロピルフルオレン、2-クロロ-9, 9-ジヘキシルフルオレン、2-クロロ-9, 9-ジベンジルフルオレン、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジメチルフルオレン、2, 7-ジエチルフルオレン、2, 7-ジクロロ-9, 9-ジプロピルフルオレン、2, 7-ジヘキシルフルオレン、2, 7-ジベンジルフルオレン、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジエチルフルオレン、2, 7-ジエチルフルオレン、2, 7-ジクロロ-9, 9-ジメチルフルオレン、2, 7-ジヨード-9, 9-ジメチルフルオレン、2, 7-ジヨード-9, 9-ジエチルフルオレン、2, 7-ジヨード-9, 9-ジヘキシルフルオレン、2, 7-ジヨード-9, 9-ジベンジルフルオレン等を挙げることができる。

【0022】本発明において用いられる上記一般式(2)で示されるジアリールアミンは無置換又は置換のジアリールアミンであり、置換ジアリールアミンの場合は対称又は非対称ジアリールアミンであってもよい。これらジアリールアミンの具体例としては、ジフェニルアミン、ジ(p-トリル)アミン、ジ(m-トリル)アミン、ジ(o-トリル)アミン、(3, 4-ジメチルフェニル)フェニルアミン、ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミン、ジ(4-クロロフェニル)アミン、ジ(3-クロロフェニル)アミン、ジ(2-クロロフェニル)アミン、(4-メトキシフェニル)フェニルアミン、ジ(4-メトキシフェニル)アミン、(4-メトキシ-2-メチルフェニル)フェニルアミン、ビス(4-メトキシ-2-メチルフェニル)アミン等を挙げることができる。これらのジアリールアミンの使用量は上記一般式(1)で示される化合物に対してモル比で通常0.7~3.0の範囲であり、より好ましくは0.8~2.2の範囲である。

【0023】本発明において用いられる上記一般式(4)で示されるハロゲン化アリールの具体例としては、ブロモベンゼン、クロロベンゼン、ヨードベンゼ

ン、o-ブロモトルエン、m-ブロモトルエン、p-ブロモトルエン、o-クロロトルエン、m-クロロトルエン、p-クロロトルエン、o-(t-ブチル)ブロモベンゼン、m-(t-ブチル)ブロモベンゼン、p-(t-ブチル)ブロモベンゼン、5-ブロモ-o-キシリレン、2-ブロモ-p-キシリレン、3-ブロモ-o-キシリレン、4-ブロモ-o-キシリレン、4-ブロモ-m-キシリレン、5-ブロモ-m-キシリレン、2-クロロ-m-キシリレン、2-クロロ-p-キシリレン、3-クロロ-o-キシリレン、4-クロロ-o-キシリレン、4-クロロ-m-キシリレン、5-クロロ-m-キシリレン、o-ブロモベンズアルデヒド、m-ブロモベンズアルデヒド、p-ブロモベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、o-ブロモベンゾトリフルオリド、m-ブロモベンゾトリフルオリド、p-ブロモベンゾトリフルオリド、o-クロロベンゾトリフルオリド、m-クロロベンゾトリフルオリド、o-ブロモアニソール、m-ブロモアニソール、p-ブロモアニソール、1-ブロモ-2, 5-ジメトキシベンゼン、1-ブロモ-3, 4-ジメトキシベンゼン、1-ブロモ-2, 3-ジメトキシベンゼン、4-ブロモ-3-メチルアニソール、4-クロロ-3-メチルアニソール、o-クロロアニソール、m-クロロアニソール、p-クロロアニソール、o-ヨードアニソール、m-ヨードアニソール、p-ヨードアニソール、4-ブロモ-1, 2-(メチレンジオキシ)ベンゼン、3-ブロモ-1, 2-(メチレンジオキシ)ベンゼン、4-クロロ-1, 2-(メチレンジオキシ)ベンゼン、3-クロロ-1, 2-(メチレンジオキシ)ベンゼン、1-ブロモナフタレン、2-ブロモナフタレン、1-クロロナフタレン、2-クロロナフタレン等を挙げることができる。これらのハロゲン化アリールの使用量は上記一般式(1)で示される化合物に対してモル比で通常0.7~1.4の範囲であり、より好ましくは0.8~1.2の範囲である。

【0024】本発明において用いられる、上記一般式(4)で示されるハロゲン化アリールとともに使用される、上記一般式(5)で示されるアニリン誘導体の具体例としては、アニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、2, 3-ジメチルアニリン、3, 4-ジメチルアニリン、4, 5-ジメチルアニリン、2-メトキシアニリン、3-メトキシアニリン、4-メトキシアニリン、4-メトキシ-o-トルイジン、4-メトキシ-m-トルイジン等を挙げることができる。これらのアニリン誘導体の使用量は上記一般式(1)で示される化合物に対してモル比で通常0.7~1.4の範囲であり、より好ましくは0.8~1.2の範囲である。なお、アニリン誘導体をアミン源として使用する場合はアニリン誘導体と一般式(1)で示されるハロフルオレ

ン誘導体の反応、引き続いてハロゲン化アリールの反応、又はアニリン誘導体とハロゲン化アリールの反応、引き続いてハロフルオレン誘導体の反応のどちらの方法も問題なく採用することができる。

【0025】本発明において使用される塩基としては、有機塩基及び無機塩基からなる群より選択すればよく、特に限定するものではないが、より好ましくは、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化リチウム、ナトリウムアミド、カリウムアミド、リチウムアミド、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、ナトリウム金属、カリウム金属、リチウム金属、メトキシナトリウム、メトキシカリウム、エトキシナトリウム、エトキシカリウム、エトキシリチウム、ターシャリーブトキシリチウム、ターシャリーブトキシナトリウム、ターシャリーブトキシカリウム等を具体例として挙げることができる。これらの塩基の使用量は上記一般式(1)で示される化合物に対してモル比で0.7~3.2の範囲であり、より好ましくは0.9~2.4の範囲である。

【0026】本発明における反応は、通常は不活性溶媒下に実施される。使用できる溶媒としては、本反応を著しく阻害しない溶媒であればよく、特に限定するものではないが、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル溶媒、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド等を例示することができる。より好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒である。

【0027】本発明は、常圧下、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下に実施されるが、加圧条件下に実施することもできる。

【0028】本発明は、反応温度20°C~300°Cの範囲で実施されるが、より好ましくは50°C~200°Cの範囲である。

【0029】反応時間は、反応条件、上記一般式(1)で示される化合物、及びパラジウム化合物により異なるが、数分~72時間の範囲から選択すればよい。

【0030】反応終了後、常法に従い処理することにより目的とする化合物を得ることができる。

【0031】本発明で製造することのできる上記一般式(3)で示されるビスアリールアミノフルオレン誘導体は、上記一般式(1)で示される化合物と上記一般式(2)で示されるジアリールアミンを反応させるか、又は上記一般式(1)で示される化合物、上記一般式(4)で示されるハロゲン化アリール及び上記一般式(5)で示されるアニリン誘導体を反応させることによって得られるものであり、特に限定するものではないが、具体例としては以下のものを挙げることができる。

即ち、2-ジフェニルアミノ-9,9-ジメチルフルオレン、2-ジ(p-トリル)アミノ-9,9-ジメチルフルオレン、2-ジ(m-トリル)アミノ-9,9-ジメチルフルオレン、2-ジ(p-メトキシフェニル)アミノ-9,9-ジメチルフルオレン、2-(フェニル(4-メトキシ-2-メチルフェニル)アミノ)-9,9-ジメチルフルオレン、2-(フェニル(4-メトキシ-2-メチルフェニル))(m-トリル)アミノ)-9,9-ジメチルフルオレン、2-(フェニル(3,4-ジメチルフェニル)アミノ)-9,9-ジメチルフルオレン、2-(フェニル(1-ナフチル)アミノ)-9,9-ジメチルフルオレン、2-(フェニル(4-メトキシ-2-メチルフェニル)アミノ)-9,9-ジエチルフルオレン、2-(フェニル(4-メトキシ-2-メチルフェニル)アミノ)-9,9-ジベンジルフルオレン、2-ジ(p-ホルミルフェニル)アミノ-9,9-ジメチルフルオレン、2,7-ビス(ジフェニルアミノ)-9,9-ジメチルフルオレン、2,7-ビス{ジ(p-トリル)アミノ}-9,9-ジメチルフルオレン、2,7-ビス{ジ(m-トリル)アミノ}-9,9-ジメチルフルオレン、2,7-ビス{ジ(p-メトキシフェニル)アミノ}-9,9-ジメチルフルオレン、2,7-ビス{フェニル(4-メトキシ-2-メチルフェニル)アミノ}-9,9-ジメチルフルオレン、2,7-ビス{フェニル(4-メトキシ-2-メチルフェニル)アミノ}-9,9-ジエチルフルオレン、2,7-ビス{フェニル(4-メトキシ-2-メチルフェニル)アミノ}-9,9-ジベンジルフルオレン、2,7-ビス{ジ(p-ホルミルフェニル)アミノ}-9,9-ジメチルフルオレン、2,7-ビス{フェニル(p-ホルミルフェニル)アミノ}-9,9-ジメチルフルオレン等を挙げることができる。

【0032】

【発明の効果】本発明により、染料、医薬の中間体として、又は電荷輸送化合物として有用なビスアリールアミノフルオレン誘導体をパラジウム化合物とトリ(ターシャリーブチル)ホスフィンからなる触媒の存在下、従来の銅を用いるウルマン反応に比べ、温謹な反応条件下、タール状物質の生成無く、高活性・高選択的に合成することが可能となった。

【0033】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

温度計、3方コック、攪拌子を備えた30m13口フラスコを窒素置換し、酢酸パラジウム（和光純薬製、9.0mg, 0.040mmol, 基質2-ブロモ-9, 9-ジメチルフルオレンに対して0.84mol 1%）、ターシャリーブトキシナトリウム545.0mg (5.67mmol)、o-キシレン6ml、2-ブロモ-9, 9-ジメチルフルオレン1.306g (4.78mmol)、ジ(p-トリル)アミン1.048g (5.06mmol)、トリ(ターシャリーブチル)ホスフィン（関東化学製）の42.3mg/mmol o-キシレン溶液0.70ml (29.6mg, 0.117mmol), パ

ガスクロマトグラフィー分析条件

カラム : OV-1 0.32mm ID × 60m
 キャリアガス : 窒素 1.0ml/分
 インジェクション温度 : 300°C
 ディテクター温度 : 300°C
 カラム温度 : 60°C (9分間) → 升温 10°C/分 → 300°C.

【0035】実施例2

2-ブロモ-9, 9-ジメチルフルオレンの代わりに2, 7-ジブロモ-9, 9-ジメチルフルオレンを用い、ターシャリーブトキシナトリウムを2, 7-ジブロモ-9, 9-ジメチルフルオレンに対してモル比で2.3当量、ジ(p-トリル)アミンを2, 7-ジブロモ-9, 9-ジメチルフルオレンに対して2.1当量用いた以外は実施例1と同様な操作を繰り返した。その結果、2, 7-ビス{ジ(p-トリル)アミノ}-9, 9-ジメチルフルオレンを収率89%で得た。

【0036】実施例3

温度計、3方コック、攪拌子を備えた30m13口フラスコを窒素置換し、トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム(0)（ストレム製、10.5mg, 0.0115mmol, Pdとして0.0230mmol, 基質4-ブロモ-3-メチルアニソールに対して0.32mol 1%）、4-ブロモ-3-メチルアニソール1.444g (7.18mmol)、ターシャリーブトキシナトリウム1.078g (16.53mmol)、m-

ラジウムに対して2.9倍モル）の順番に加えた。15分間要して120°Cまで昇温した後、120°Cで1時間攪拌した。その後室温まで冷却後、水10mlを投入し、ジエチルエーテルで抽出した。減圧下濃縮し、得られた残渣をアセトン2gに溶解させた後、メタノール15gを滴下し、結晶を析出させた。沪過、乾燥後、1.694g (4.35mmol) の2-ジ(p-トリル)アミノ-9, 9-ジメチルフルオレンを得た。収率91%、GC純度99.1%。

【0034】

トルイジン771mg (7.19mmol)、o-キシレン6ml、及びトリ(ターシャリーブチル)ホスフィン（関東化学製）の42.3mg/mmol o-キシレン溶液0.5ml (21.2mg, 0.084mmol), パラジウムに対して3.6倍モル）の順番に加えた。15分間要して120°Cまで昇温した後、120°Cで1時間攪拌した。GCで4-ブロモ-3-メチルアニソールの消失を確認後、2-ブロモ-9, 9-ジメチルフルオレン1.985g (7.27mmol) とo-キシレン2mlの混合液を加えた。さらに120°Cで4時間攪拌した。その後室温まで冷却後、水10mlを投入し、ジエチルエーテルで抽出した。減圧下濃縮し、得られた残渣をアセトン3gに溶解させた後、メタノール20gを滴下し、結晶を析出させた。沪過、乾燥後、2.560g (6.10mmol) の2-{(4-メトキシ-2-メチルフェニル)(m-トリル)アミノ}-9, 9-ジメチルフルオレンを得た。収率85%、GC純度98.7%。